

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. Juli 2004 (01.07.2004)

PCT

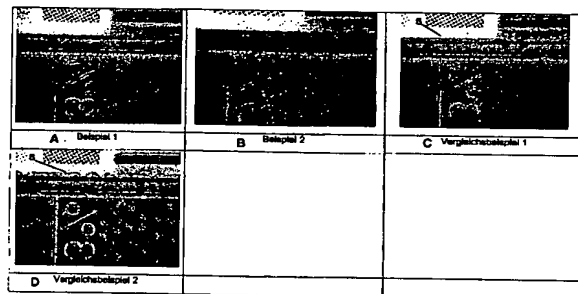
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/054803 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: B41C 1/05, B41N 1/00, B41M 5/24, G03F 7/00
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013743
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Dezember 2003 (05.12.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:  
102 58 668 13. Dezember 2002 (13.12.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF DRUCKSYSTEME GMBH [DE/DE];  
Sieglestr. 25, 70469 Stuttgart (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): HILLER, Margit [DE/DE]; Friedhofsweg 2, 97753 Karlstadt (DE).  
SCHADEBRODT, Jens [DE/DE]; Neue Mainzer Strasse 71, 55129 Mainz (DE). WENZL, Wolfgang [DE/DE];  
Pozzistr.3, 68167 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: POGANIUCH, Peter; BASF Aktiengesellschaft, 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING FLEXOPRINTING FORMS BY MEANS OF LASER ENGRAVING USING PHOTOPOLYMER FLEXOPRINTING ELEMENTS AND PHOTOPOLYMERISABLE FLEXOPRINTING ELEMENT

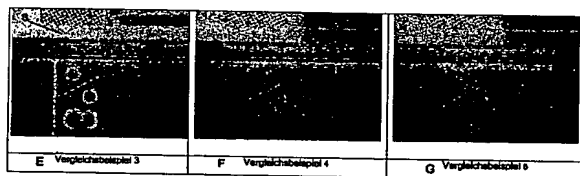
(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON FLEXODRUCKFORMEN MITTELS LASERGRAVUR UNTER VERWENDUNG VON FOTOPOLYMEREN FLEXODRUCKELEMENTEN UND FOTOPOLYMERISIERBARES FLEXODRUCKELEMENT



H Abbildung 1: Vergrößerte Aufnahmen eines Ausschnittes des Druckreliefs bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen. Die Länge des Schriftzuges 3% beträgt 4 mm, „3“: Schmelzrand

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing flexoprinting forms by means of direct laser engraving using photopolymerisable flexoprinting elements as base material. The cross-linking of the photopolymerisable flexoprinting elements occurs by means of actinic light passing through a protective element which is essentially permeable to actinic light.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Laser-Direktgravur unter Verwendung von fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial wobei die Vernetzung des fotopolymerisierbaren Flexodruckelementes mit aktinischem Licht durch ein für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässiges Schutzelement hindurch erfolgt.



I Abbildung 1 (Fortsetzung)

- A ... EXAMPLE 1  
B ... EXAMPLE 2  
C ... COMPARISON EXAMPLE 1  
D ... COMPARISON EXAMPLE 2  
E ... COMPARISON EXAMPLE 3  
F ... COMPARISON EXAMPLE 4  
G ... COMPARISON EXAMPLE 5  
H ... FIG 1: ENLARGEMENT OF A SECTION OF A PRINTING RELIEF OF THE EXAMPLES AND COMPARISONS. THE LENGTH OF THE HAND STROKE 3 % IS 4MM. "3": MELT EDGE  
I ... FIG 1 (CONTINUATION)



PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur unter Verwendung von fotopolymeren Flexodruckelementen und fotopolymerisierbares Flexodruckelement

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Laser-Direktgravur unter Verwendung von fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen als Ausgangsmaterial wobei die Vernetzung des fotopolymerisierbaren Flexodruckelementes mit aktinischem Licht durch ein für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässiges Schutzelement hindurch erfolgt.

Bei der Laser-Direktgravur zur Herstellung von Flexodruckformen wird ein druckendes Relief mit einem Laser direkt in die reliefbildende Schicht eines Flexodruckelementes eingraviert. Ein nachfolgender Entwicklungsschritt wie beim konventionellen Verfahren zur Herstellung von Flexodruckplatten ist nicht mehr erforderlich. Typische Reliefschichtdicken von Flexodruckformen liegen zwischen 0,5 und 7 mm, bei speziellen Dünnschichtplatten unter Umständen auch nur 0,2 mm. Die nichtdruckenden Vertiefungen im Relief betragen im Rasterbereich mindestens 0,03 mm, bei anderen Negativelementen deutlich mehr und können bei dicken Platten Werte von bis zu 3 mm annehmen. Mit dem Laser müssen also große Mengen an Material entfernt werden. Die Laser-Direktgravur unterscheidet sich daher in diesem Punkt sehr deutlich von anderen, aus dem Bereich der Druckplatten bekannten Techniken, bei denen Laser nur zum Beschreiben einer Maske eingesetzt werden, aber die eigentliche Herstellung der Druckform nach wie vor mittels eines Auswasch- bzw. Entwicklungsprozesses erfolgt.

Zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur besonders angepasste Ausgangsmaterialien sowie Verfahren zur Lasergravur sind schon verschiedentlich vorgeschlagen worden, beispielsweise von US 3,549,733, EP-A 640 043, EP-A 640 044, EP-A 710 573, EP-A 1 080 883 oder EP-A 1 136 254.

Von der US 5,259,311 ist vorgeschlagen worden handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckelemente als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Flexodruckplatten mittels Lasergravur einzusetzen.

Handelsübliche fotopolymerisierbare Flexodruckelemente umfassen einen dimensionsstabilen Träger, üblicherweise aus PET-Folie, eine darauf aufgebrachte reliefbildende Schicht aus einem elastomeren Bindemittel, ethylenisch ungesättigten Monomeren und einem Fotoinitiator oder Fotoinitiatorsystem, eine Substratschicht sowie eine Deckfolie aus PET. Die Substratschicht ist auch als release-layer bekannt. Zur

konventionellen, fotochemischen Herstellung einer Flexo-druckform wird die Schutzfolie abgezogen. Die Substratschicht haftet fester auf der fotopoly-merisierbaren Schicht als an der Schutzfolie und verbleibt somit auf der fotopolymerisierbaren Schicht. Danach wird auf die Substratschicht eine fotografische Maske aufgelegt und mit aktini-  
5 schem Licht durch diese Maske hindurch bestrahlt. Das Bestrahlen erfolgt üblicherweise mittels eines so genannten Vakuumrahmens bzw. einer Vakuumfolie. Durch das Vakuum wird für besonders innigen Kontakt zwischen der fotografischen Maske und dem Flexodruckelement gesorgt, und außerdem wird die Diffusion von Sauerstoff in die fotopolymerisierbare Schicht verhindert oder zumindest erschwert. Die Aufgabe der  
10 Substratschicht ist es, zu gewährleisten, dass die Schutzfolie vom Flexodruckelement abgezogen werden kann, und dass außerdem die fotografische Maske zum Belichten auf das Flexodruckelement aufgelegt und danach wieder abgenommen werden kann, ohne dass die Maske auf der fotopolymerisierbaren Schicht kleben bleibt oder so stark haftet, dass die Oberfläche der reliefbildenden Schicht beim Abziehen der Maske be-  
15 schädigt wird. Im Anschluss an die Bestrahlung werden die Substratschicht und die nicht belichteten Bereiche der fotopolymerisierbaren Schicht mittels eines Auswaschmittels entfernt.

Bei dem von US 5,259,311 vorgeschlagenen Verfahren der Lasergravur wird zunächst  
20 die PET-Schutzfolie des konventionellen Flexodruckelementes abgezogen, wobei die Substratschicht auf der fotopolymerisierbaren Schicht verbleibt. Danach wird die reliefbildende Schicht durch Bestrahlung mittels aktinischem Licht –durch die Substratschicht hindurch– im gesamten Volumen fotochemisch vernetzt. Schließlich wird die Substratschicht mit einem organischen Flexoauswaschmittel entfernt und die Platte  
25 getrocknet. In einem weiteren Schritt wird mittels eines CO<sub>2</sub>-Lasers ein druckendes Relief in die reliefbildende Schicht eingraviert. Den Abschluss des offenbarten Verfahrens bildet ein erneuter Reinigungsschritt mit einem Flexoauswaschmittel. Danach muss die Platte erneut getrocknet werden.

30 Das offenbarte Verfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf. Das zum Entfernen der Substratschicht verwendete organische Lösemittel löst die vernetzte reliefbildende Schicht zwar nicht, aber die Schicht quillt gleichwohl darin auf, wobei die Schichtdicke zunimmt. Nachteiligerweise vermindern jedoch Lösemittelreste in der reliefbildenden Schicht die Qualität des durch Lasergravur erhaltenen Druckreliefs. Das Flexodruckelement muss daher sehr gründlich getrocknet werden, um auch Lösemittelreste sehr  
35 vollständig zu entfernen. Sehr gutes Trocknen ist noch aus einem zweiten Grunde erforderlich: Bei der Lasergravur sollte der Focus des Lasers bevorzugt auf der Oberfläche der Reliefschicht liegen. Wird eine unvollständig getrocknete Platte eingesetzt, dann dampft diese im Laufe der Zeit selbstverständlich noch weiterhin Lösemittel ab.  
40 Dies bedeutet, dass ihre Dicke abnimmt. Lag der Focus des Laser zu Beginn der Gra-

vur eines Flexodruckelementes noch auf der Oberfläche, so liegt er mit zunehmender Gravurdauer darüber. Dies führt zu einem anderen Gravurergebnis und dementsprechend wird das Flexodruckelement nicht einheitlich über die gesamte Fläche graviert was zu einem schlechteren Druckbild führt.

- 5 Der zweifache Wasch- und Trockenschritt ist somit sehr zeitaufwändig. Dadurch geht der Zeitvorteil der Laser-Direktgravur im Vergleich zum konventionellen Verfahren wieder verloren und in ungünstigen Fällen dauert das Verfahren sogar noch länger.

- 10 Entfernt man die release-Schicht nicht, um die Behandlung mit Lösemittel und die damit verbundenen Nachteile zu vermeiden, so bilden sich um die eingravierten Schichtelemente herum Schmelzränder. Derartige Schmelzränder bestehen aus Resten der reliefbildenden Schicht sowie Resten der Substratschicht. Die Schmelzränder stören das Druckbild. Naturgemäß ist dieser Effekt um so ausgeprägter, je feiner die einzugravierenden Elemente der Reliefschicht sein sollen und je mehr Material ablatiert wird. Diese Vorgehensweise ist somit auch nicht möglich, wenn man hochauflösende Platten mittels Lasergravur bereitstellen möchte.

- Die Verwendung konventioneller fotopolymerisierbarer Flexodruckelemente zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur ist somit mit Problemen behaftet.
- 20 Dies spricht für die Verwendung von speziellen, besonders an die Anforderungen der Lasergravur angepassten Flexodruckelementen. Auf der anderen Seite aber ist die Verwendung von konventionellen fotopolymerisierbaren Flexodruckelementen prinzipiell attraktiv, denn sie lassen sich durch Extrusion besonders elegant, in hoher Präzision und wirtschaftlich herstellen. Zudem sind auch ihre für den Druckvorgang wichtigen Eigenschaften wie Farbübertragung, Flexibilität und Mechanik gewährleistet.

- Aufgabe der Erfindung war es daher, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Flexo-druckformen mittels Lasergravur sowie dazu geeignete Ausgangsmaterialien bereitzustellen, welches die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist.

- 30 Bei dem Ausgangsmaterial sollte es sich um ein weitgehend konventionelles fotoempfindliches Flexodruckelement handeln, welches mittels möglichst einfacher Maßnahmen zur Verwendung im erfindungsgemäßen Verfahren angepasst werden sollte.

- 35 Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur gefunden, bei dem man als Ausgangsmaterial ein fotopolymerisierbares Flexodruckelement mindestens umfassend übereinander angeordnet

- einen dimensionsstabilen Träger,
  - eine fotopolymerisierbare, reliefbildende Schicht mit einer Dicke von mindestens 0,3 mm, mindestens umfassend ein elastomeres Bindemittel, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und einen Fotoinitiator, sowie
  - ein für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässiges Schutzelement einsetzt, wobei das Verfahren -in dieser Reihenfolge- die folgenden Schritte umfasst
- (a) Vernetzen der reliefbildenden Schicht im gesamten Volumen der Schicht durch Bestrahlen mit aktinischem Licht durch das Schutzelement hindurch,
- (b) Entfernen des Schutzelementes, sowie
- (c) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte reliefbildende Schicht mit Hilfe eines zwischen 3000 und 12000 nm emittierenden Lasers, wobei die Tiefe der mit dem Laser einzugravierenden Reliefelemente mindestens 0,03 mm beträgt,
- und es sich bei dem Schutzelement um eine auf der der reliefbildenden Schicht zugewandten Seite entklebend behandelte oder beschichtete Folie handelt, welche unmittelbar auf der reliefbildenden Schicht aufgebracht ist, wobei die Haftung zwischen dem Schutzelement und der reliefbildenden Schicht so eingestellt ist, dass das Schutzelement nach Verfahrensschritt (a) von der vernetzten reliefbildenden Schicht abziehbar ist.
- Weiterhin wurde ein fotopolymerisierbares Flexodruckelement gefunden, welches übereinander angeordnet mindestens
- einen dimensionsstabilen Träger,
  - eine fotopolymerisierbare, reliefbildende Schicht mit einer Dicke von mindestens 0,3 mm, mindestens umfassend ein elastomeres Bindemittel, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und einen Fotoinitiator, sowie
  - ein für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässiges Schutzelement,
- umfasst, wobei es sich bei dem Schutzelement um eine auf der der reliefbildenden Schicht zugewandten Seite entklebend behandelte oder beschichtete Folie handelt, die unmittelbar auf der reliefbildenden Schicht aufgebracht ist, wobei die Haftung zwischen dem Schutzelement und der reliefbildenden Schicht so eingestellt ist, dass das Schutzelement nach Belichten mit aktinischem Licht durch das Schutzelement hindurch von der vernetzten reliefbildenden Schicht abziehbar ist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich durch den Austausch von release-Schicht und Deckfolie konventioneller Flexodruckelemente gegen das erfindungsgemäße Schutzelement sowie Umstellung von Verfahrensschritten gegenüber bekannten Verfahren zur Lasergravur deutlich bessere Ergebnisse erzielen lassen.

5

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

Als dimensionsstabile Träger für das erfindungsgemäß eingesetzte Ausgangsmaterial eignen sich insbesondere Polymerfolien, beispielsweise aus PET oder PEN oder auch  
10 Metallbleche, beispielsweise aus Aluminium oder Stahl.

Das fotopolymerisierbare Flexodruckelement umfasst weiterhin mindestens eine fotopolymerisierbare reliefbildende Schicht, mindestens umfassend ein elastomeres Bindemittel, ein ethylenisch ungesättigte Monomere, einen Fotoinitiator sowie optional  
15 weitere Zusatzstoffe. Die reliefbildende Schicht kann unmittelbar auf dem Träger aufgebracht sein. Zwischen dem Träger und der reliefbildenden Schicht können sich aber auch noch andere Schichten befinden, wie beispielsweise Haftsichten und/oder elastische Unterschichten.

Bei den Komponenten der reliefbildenden Schicht handelt es sich um die üblicherweise zur Herstellung konventioneller Flexodruckplatten eingesetzten Komponenten. Der Fachmann trifft unter ihnen je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht eine geeignete Wahl. Beispiele geeigneter elastomerer Bindemittel umfassen Naturkautschuk, Polybutadien, Polyisopren, Styrol-Butadien-Kautschuk, Nitril-Butadien-  
25 Kautschuk, Butyl-Kautschuk, Styrol-Isopren-Kautschuk, Polynorbornen-Kautschuk oder Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM). Weitere Beispiele umfassen thermoplastisch elastomere Blockcopolymere vom Styrol-Butadien oder Styrol-Isopren-Typ.

Als ethylenisch ungesättigte Monomere eignen sich insbesondere Ester oder Amide der (Meth)acrylsäure mit mono- oder polyfunktionellen Alkoholen, Aminen, Aminoalkoholen oder Hydroxyethern und -estern. Beispiele umfassen Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Laurylacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat oder 1,6-Hexandioldiacrylat.  
30

Als Initiatoren für die Fotopolymerisation sind in bekannter Art und Weise Benzoin oder Benzoinderivate, Benzilderivate, Acylphosphinoxide oder Acylarylphosphinsäureester geeignet, ohne dass die Aufzählung darauf beschränkt sein soll.  
35

Selbstverständlich können auch Gemische mehrerer Bindemittel, mehrerer Monomere oder mehrerer Fotoinitiatoren eingesetzt werden, vorausgesetzt, die Eigenschaften der reliefbildenden Schicht werden dadurch nicht negativ beeinflusst.  
40

Die reliefbildende Schicht kann weiterhin optional in prinzipiell bekannter Art und Weise Zusatzstoffe und Hilfsstoffe wie beispielsweise Weichmacher, Farbstoffe, Dispergierhilfsmittel oder Antistatika umfassen. Sie werden vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften der Schicht gewählt. Dem Fachmann ist bei der Auswahl bewusst, dass der Begriff „fotopolymerisierbar“ voraussetzt, dass aktinisches Licht in ausreichender Intensität in die fotopolymerisierbare Schicht eindringen kann und somit dem Zusatz absorbierender und/oder streuender Zusätze Grenzen gesetzt sind.

Die fotopolymerisierbare, reliefbildende Schicht kann auch aus mehreren Teilschichten aufgebaut werden. Diese vernetzbaren Teilschichten können von gleicher, in etwa gleicher oder von unterschiedlicher stofflicher Zusammensetzung sein.

Die Dicke der reliefbildenden Schicht bzw. aller reliefbildenden Teilschichten zusammen beträgt mindestens 0,3 mm und üblicherweise nicht mehr als 7 mm. Bevorzugt beträgt die Dicke 0,5 bis 3,5 mm und besonders bevorzugt 0,7 bis 2,9 mm.

Erfindungsgemäß ist ein Schutzelement unmittelbar auf der reliefbildenden Schicht aufgebracht. Das Schutzelement ist für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässig, d.h. es soll für aktinisches Licht in einem solchen Maße durchlässig sein, dass die Fotopolymerisation der reliefbildenden Schicht ohne Qualitätseinbußen möglich ist. Der Begriff „durchlässig“ schließt nicht aus, dass das Schutzelement aktinisches Licht einem begrenzten Maße absorbieren oder streuen kann, d.h. ohne dass die Vernetzung negativ beeinflusst wird. Es kann beispielsweise durchaus trüb sein.

Bei dem Schutzelement handelt es um eine auf der der reliefbildenden Schicht zugewandten Seite entklebend behandelte oder beschichtete Folie. Sie ist unmittelbar auf der reliefbildenden Schicht aufgebracht.

Bei der Folie handelt es sich üblicherweise um polymere Folien, beispielweise um Folien aus Polyethylen oder Polypropylen, PET, PEN oder Polyamid. Es kann sich auch um Verbund-Folien aus mehreren verschiedenen polymeren Materialien handeln. Bevorzugt handelt es sich um eine PET-Folie. Die Folie ist zur Entklebung behandelt oder mit einer entklebenden Schicht beschichtet.

Unter „abziehbar“ ist zu verstehen, dass das gesamte Schutzelement von der vernetzten, reliefbildenden Schicht so leicht abgezogen werden kann, dass die Oberfläche der reliefbildenden Schicht dadurch nicht beschädigt wird, und dass keine Reste des Schutzelementes auf der reliefbildenden Schicht verbleiben. Die Haftung soll andererseits sowohl vor wie nach dem Bestrahlen so hoch sein, dass das Schutzelement si-



cher mit der reliefbildenden Schicht verbunden ist, um den Zweck als Schutz zu erfüllen.

Die Haftung zwischen der reliefbildenden Schicht und dem Schutzelement ist so ein-  
5 gestellt, dass das Schutzelement nach dem Bestrahlen mit aktinischem Licht in Ver-  
fahrensschritt (a) vollständig von der nun vernetzten reliefbildenden Schicht abziehbar  
ist. Ein Schutzelement, welches zwar vor dem Bestrahlen von der unvernetzten, relief-  
bildenden Schicht abziehbar ist, aber nach dem Bestrahlen nicht oder zumindest nicht  
mehr vollständig, ist zur Ausführung der vorliegenden Erfindung nicht geeignet. Umge-  
10 kehrt ist ein Schutzelement, welches zwar vor dem Bestrahlen nicht abziehbar ist,  
sondern nur nach dem Bestrahlen, zur Ausführung der vorliegenden Erfindung geeig-  
net.

15 Zur Einstellung der Haftung sind sowohl die Oberflächeneigenschaften der reliefbil-  
denden Schicht wie die der reliefbildenden Schicht zugewandte Seite des Schutzele-  
20 mentes von Bedeutung. Die Oberflächeneigenschaften beider Schichten werden erfin-  
dungsgemäß so aufeinander abgestimmt, dass die gewünschte Abziehbarkeit nach  
dem Bestrahlen in Verfahrensschritt (a) erhalten wird. Es ist hierbei für den Fachmann  
selbstverständlich, dass nicht jede beliebige Kombination von Schutzelementen mit  
reliefbildenden Schichten zum gewünschten Ergebnis führt. Ein Schutzelement, wel-  
ches von einer reliefbildenden Schicht einer bestimmten Zusammensetzung abziehbar  
ist, muss nicht notwendigerweise von einer mit anderer Zusammensetzung abziehbar  
sein.

**25 Die Oberfläche der Folie des Schutzelementes ist auf der der reliefbildenden Schicht zugewandten Seite entklebend behandelt oder mit einer entklebenden Schicht beschichtet.**

30 Bei einer entklebenden Behandlung kann es sich beispielsweise um eine Siliconisierung oder Teflonisierung der Folie handeln.

35 Zur Herstellung einer Entklebeschicht eignen sich insbesondere polymere Materialien. Sie können beispielsweise durch Lösen des Polymers und Aufgießen auf die Folie, gefolgt vom Verdampfen des Lösemittels hergestellt werden. Beispielsweise kann es sich um Polyamid handeln.

Bei der Verwendung von Entklebeschichten muss eine zuverlässig reproduzierbare Haftungs­differenz zwischen der Entklebeschicht und der Folie einerseits und der Entklebeschicht und der reliefbildenden Schicht andererseits bestehen, so dass die entklebende Schicht an der Folie stärker haftet als an der reliefbildenden Schicht, und die

zuverlässige Abziehbarkeit der Schutzfolie gewährleistet ist, ohne dass die Oberflächenqualität des Flexodruckelementes durch das Abziehen beeinträchtigt wird. Optional kann sich daher zwischen der Entklebeschicht und der Schutzfolie eine Haftschrift befinden, die die Haftung zwischen Entklebeschicht und Folie verstärkt. In einer weiteren Ausführungsform kann die Oberfläche der Folie modifiziert werden, um eine stärkere Haftung zu erzielen, beispielsweise durch Einbringen von anorganischen Partikeln in die Oberfläche. In einer dritten Ausführungsform kann die Folie vor dem Aufbringen der Entklebeschicht einer Corona-Behandlung unterzogen werden, durch die die Haftung der Entklebeschicht auf der Folie verbessert wird. Einzelheiten zu einer Corona-Behandlung sind beispielsweise in DE-A 197 11 696 offenbart.

Die Oberflächeneigenschaften der reliefbildenden Schicht können durch die Auswahl der Komponenten reliefbildenden Schicht sowie deren Menge beeinflusst werden.

Um die gewünschte Ablösbarkeit nach dem Bestrahlen zu erhalten, hat es sich bewährt, als elastomeres Bindemittel in der reliefbildenden Schicht thermoplastisch elastomere Blockcopolymere vom Styrol-Butadien-Typ einzusetzen.

Bei den Blockcopolymeren kann sich um Zweiblockcopolymere, Dreiblockcopolymere oder Multiblockcopolymere handeln, bei denen alternierend jeweils mehrere Styrol- und Butadienblöcke aufeinander folgen. Es kann sich sowohl um lineare, verzweigte oder auch sternförmige Blockcopolymere handeln. Besonders bevorzugt handelt es sich bei den erfindungsgemäß eingesetzten Blockcopolymeren um Styrol-Butadien-Styrol-Dreiblockcopolymere. Der Styrol-Gehalt des eingesetzten Styrol-Butadien-Blockcopolymeren beträgt üblicherweise 20 bis 40 Gew. % bezüglich des Bindemittels, bevorzugt 25 bis 35 Gew.%. Derartige SBS-Blockcopolymere sind kommerziell erhältlich, beispielsweise unter dem Namen Kraton®, wobei zu berücksichtigen ist, dass handelsübliche Dreiblockcopolymere üblicherweise einen gewissen Anteil von Zweiblockcopolymeren aufweisen. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener SBS-Blockcopolymere eingesetzt werden.

Eine besonders vorteilhafte Kombination zur Ausführung der Erfindung ergibt sich durch die Verwendung von Styrol-Butadien-Blockcopolymeren in der reliefbildenden Schicht sowie durch die Verwendung eines Schutzelementes, welches eine Entklebeschicht aufweist, die Polyamid umfasst.

Die Herstellung des Flexodruckelementes kann beispielsweise durch Lösen bzw. Dispergieren aller Komponenten in einem geeigneten Lösemittel und Aufgießen auf den dimensionsstabilen Träger erfolgen. Bei mehrschichtigen Elementen können in prinzipiell bekannter Art und Weise mehrere Schichten aufeinander gegossen werden.

Nach dem Gießen wird das Schutzelement aufgebracht. Es ist auch umgekehrt möglich, auf das Schutzelement zu gießen und zum Schluss den Träger aufzukaschieren.

5 Falls thermoplastisch elastomere Bindemittel eingesetzt werden, kann die Herstellung der Reliefschicht besonders vorteilhaft in prinzipiell bekannter Art und Weise durch Schmelzextrusion zwischen eine dimensionsstabile Trägerfolie und das Schutzelement und Kalandrieren des erhaltenen Verbundes erfolgen, wie beispielsweise von EP-A 084 851 offenbart. Mehrschichtige Elemente können mittels Coextrusion hergestellt werden. Flexodruckelemente mit metallischen Trägern können bevorzugt erhalten  
10 werden, indem man auf einen temporären Träger gießt oder extrudiert, und die Schicht dann auf den metallischen Träger kaschiert. Es ist auch möglich, auf das Schutzelement zu gießen, und dann den metallischen Träger aufzukaschieren.

15 Das beschriebene fotochemisch vernetzbare Flexodruckelement wird für das erfindungsgemäße Verfahren als Ausgangsmaterial eingesetzt.

In Schritt (a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die reliefbildende Schicht im gesamten Volumen der Schicht durch Bestrahlen mit aktinischem Licht fotochemisch vernetzt. Die Bestrahlung erfolgt hierbei von der Oberseite des Flexodruckelementes  
20 her durch das für aktinische Strahlung im wesentlichen durchlässige Schutzelement hindurch.

Optional kann zusätzlich zu der Belichtung durch das Schutzelement hindurch auch noch eine Rückseitenvorbelichtung vorgenommen werden. Letzteres setzt naturgemäß  
25 voraus, dass der dimensionsstabile Träger für aktinische Strahlung durchlässig ist. Rückseitenvorbelichtung ist daher naturgemäß bei metallischen Trägern nicht möglich. Falls eine Rückseitenbelichtung vorgenommen wird, kann sie vor, nach oder gleichzeitig mit der Belichtung von der Vorderseite der Platte vorgenommen werden. Bevorzugt wird eine Rückseitenbelichtung vorher durchgeführt.

30 Verfahrensschritt (a) kann in Anwesenheit oder Abwesenheit von Luftsauerstoff durchgeführt werden. Die Anwendung von Vakuum wie bei konventionellen Flexodruckelementen ist nicht erforderlich. Das Schutzelement schützt die reliefbildende Schicht so wirksam vor Sauerstoff, so dass inhibierender Sauerstoff nicht in wesentlichem Maße  
35 in sie eindiffundieren kann, und auch die obersten Abschnitte der reliefbildenden Schicht in ausreichendem Maße polymerisiert werden, um ein Druckrelief ausreichender Qualität zu erhalten. Als aktinisches Licht ist insbesondere UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge zwischen ca. 320 und 400 nm und/oder UV-A/VIS-Strahlung mit einer Wellenlänge von ca. 320 bis ca. 700 nm geeignet.  
40

Nach Verfahrensschritt (a) wird in Verfahrensschritt (b) das Schutzelement in seiner Gesamtheit entfernt bzw. abgezogen.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird optional in einem Schritt (b) nachfolgenden Verfahrensschritt (b') die vernetzte reliefbildende Schicht von der Oberfläche her gesehen bis zu einer begrenzten Eindringtiefe über das Ausmaß der durch Schritt (a) bewirkten Vernetzungsdichte hinaus vernetzt.

- 10 Falls Schritt (b') vorgesehen ist, werden im Zuge der Vernetzung im Verfahrensschritt (a) nicht alle ethylenisch ungesättigten Gruppen in der Schicht unter Bildung eines polymeren Netzwerkes umgesetzt, sondern die Vernetzung wird so durchgeführt, dass noch nicht umgesetzte Gruppen verbleiben. Die unvollständige Umsetzung kann beispielsweise erreicht werden, indem man die Belichtungszeit begrenzt.

- 15 Von dem nur oberflächlich wirkenden Vernetzungsschritt (b') sind nur Teile der reliefbildenden Schicht betroffen. Es erfolgt keine weitere Vernetzung mehr im gesamten Volumen der Schicht, sondern nur in einem Teilvolumen der Schicht. Die Wirksamkeit des Vernetzungsschrittes (b') weist eine von der Oberfläche der reliefbildenden Schicht aus gesehen begrenzte Eindringtiefe auf, so dass die oberste Zone der Schicht in  
20 stärkerem Ausmaße vernetzt wird, als dies bei ausschließlicher Anwendung des Verfahrensschrittes (a) der Fall wäre. Hierbei werden vernetzbare Gruppen, die im Verfahrensschritt (a) nicht umgesetzt werden ganz oder teilweise umgesetzt.

- 25 Die Breite der Zone, innerhalb derer die Vernetzungsdichte durch den Schritt (b') angehoben wird, bzw. die wirksame Eindringtiefe der zur Vernetzung getroffenen Maßnahme beträgt im Regelfalle mindestens 5 µm und nicht mehr als 200 µm von der Oberfläche der Aufzeichnungsschicht aus gesehen, ohne dass die Breite unbedingt darauf begrenzt sein soll. Bevorzugt beträgt die Eindringtiefe 5 - 150 µm und besonders bevorzugt 5 - 100 µm. Der Übergang von der Zone, deren Vernetzungsdichte im Zuge  
30 des Schrittes (b') über das Maß von Verfahrensschritt (a) hinaus erhöht wird, zu der Zone, die vom Verfahrensschritt (b') nicht mehr erfasst wird, kann abrupt, vergleichsweise steil oder graduell sein. Zur Festlegung der Eindringtiefe wird der Wendepunkt Vernetzungsdichte in Abhängigkeit von der Eindringtiefe verwendet.

- 35 Zur Durchführung des Schrittes (b') hat sich insbesondere eine Ausführungsform bewährt, bei der das vernetzte Flexodruckelement mit UV-Licht der Wellenlänge 200 nm bis 300 nm, sogenanntem UV-C-Licht bestrahlt wird. Durch die vergleichsweise starke Streuung des kurzwelligen Lichtes in der Schicht, nimmt die Intensität der UV-C-Strahlung mit zunehmender Eindringtiefe deutlich ab, so dass wirkungsvoll nur die o-  
40 berste Zone des Flexodruckelementes vernetzt wird.

Weitere Einzelheiten zum Verfahrensschritt (b') sind in der Schrift WO 02/49842 offenbart, auf die wir an dieser Stelle ausdrücklich verweisen.

- 5 Im Verfahrensschritt (c) wird mittels eines zwischen 3000 und 12000 nm emittierenden Lasers ein druckendes Relief in die vernetzte, reliefbildende Schicht eingraviert. Die elastomeren Binde-mittel weisen in diesem Wellenlängenbereich im Regelfalle eine ausreichende Absorption auf, so dass zusätzliche Absorber für Laserstrahlung nicht eingesetzt werden müssen. Insbesondere geeignet sind CO<sub>2</sub>-Laser (Wellenlänge 10,6  
10 µm). Es ist prinzipiell möglich, auch andere Lasertypen vergleichbarer Wellenlänge zur Gravur einzusetzen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

- 15 Die reliefbildende Schicht wird an solchen Stellen, an denen sie einem Laserstrahl hinreichender Intensität ausgesetzt ist, entfernt oder zumindest abgelöst. Vorzugsweise wird die Schicht dabei ohne vorher zu schmelzen verdampft oder thermisch oder oxidativ zersetzt, so dass ihre Zersetzungsprodukte in Form von heißen Gasen, Dämpfen, Rauch oder kleinen Partikeln von der Schicht entfernt werden.

- 20 Die mit dem Laser einzugravierende Bildinformation kann direkt aus dem Lay-Out-Computer-system zur Laserapparatur übertragen werden.

- Vorteilhaft werden Reliefelemente eingraviert, bei denen die Flanken der Elemente zunächst senkrecht abfallen und sich erst im unteren Bereich verbreitern. Dadurch  
25 wird eine gute Ver-sockelung der Reliefpunkte bei dennoch geringer Tonwertzunahme beim Drucken mit der erhaltenen Druckplatte erreicht. Es können aber auch andersartig gestaltete Flanken eingraviert werden.

- Die Tiefe der einzugravierenden Elemente richtet sich nach der Gesamtdicke des Reliefs und der Art der einzugravierenden Elemente und wird vom Fachmann je nach den  
30 gewünschten Eigenschaften der Druckform bestimmt. Die Tiefe der einzugravierenden Reliefelemente beträgt zumindest 0,03 mm, bevorzugt 0,05 mm – genannt ist hier die Mindesttiefe zwischen einzelnen Rasterpunkten. Druckplatten mit zu geringen Relieftiefen sind für das Drucken mittels Flexo-drucktechnik im Regelfalle ungeeignet, weil  
35 die Negativelemente mit Druckfarbe volllaufen. Einzelne Negativpunkte sollten üblicherweise größere Tiefen aufweisen; für solche von 0,2 mm Durchmesser ist üblicherweise eine Tiefe von mindestens 0,07 bis 0,08 mm empfehlenswert. Bei weggravierten Flächen empfiehlt sich eine Tiefe von mehr als 0,15 mm, bevorzugt mehr als 0,4 mm. Letzteres ist natürlich nur bei einem entsprechend dicken Relief möglich.

Es ist regelmäßig vorteilhaft, gebildete Zersetzungsprodukte im Zuge der Lasergravur von der Oberfläche des Flexodruckelementes bzw. der Reliefschicht fernzuhalten und so weit wie möglich irreversibel zu entfernen. Durch diese Maßnahme wird vollständig oder zumindest größtenteils verhindert, dass sich Abbauprodukte auf der Reliefoberfläche wieder mit der Reliefoberfläche verbinden können. Es kann beispielsweise eine geeignete Absaugvorrichtung eingesetzt werden, die gebildete Zersetzungsprodukte, insbesondere Aerosole von der Plattenoberfläche absaugt. In einer weiteren Ausführungsform kann ein Gas oder eine Gasgemisch über die Plattenoberfläche geblasen werden, wobei der Gasstrom die Zersetzungsprodukte mit sich führt. Bevorzugt handelt es sich dabei um einen Luft- oder Stickstoffstrom.

Die erhaltene Reliefdruckform kann optional in einem Verfahrensschritt (d) nachgereinigt werden. Das Nachreinigen kann beispielsweise mechanisch durch einfaches Abbürsten oder Abreiben der erhaltenen Druckform erfolgen. Die Oberfläche der Druckform kann aber auch mittels eines Gasstrahles wie beispielsweise Druckluft abgestrahlt werden. Je höher der Druck bzw. die Geschwindigkeit des Gasstrahles, desto besser ist naturgemäß die Reinigungswirkung. Bei zu hohen Drücken kann die Oberfläche der Druckplatte jedoch beschädigt werden. Dementsprechend wird der Fachmann einen Kompromiss zwischen bestmöglicher Reinigung und Prozesssicherheit wählen.

Bevorzugt wird zum Nachreinigen ein die Reliefschicht im wesentlichen nicht quellendes flüssiges Reinigungsmittel eingesetzt um auch Polymerbruchstücke vollständig entfernen zu können. Dies ist beispielsweise dann besonders zu empfehlen, wenn mit der Flexodruckform Lebensmittelverpackungen bedruckt werden sollen, bei denen besonders strenge Anforderungen im Hinblick auf flüchtige Bestandteile gelten.

Die Wahl eines geeigneten Reinigungsmittels richtet sich dabei nach der Zusammensetzung der Reliefschicht. Für den –häufiger vorkommenden– Fall, dass die Reliefschicht in organischen Lösemitteln lösliche Komponenten aufweist, beispielsweise SBS- oder SIS-Blockcopolymere und damit kompatible Monomere, werden Wasser oder überwiegend wässrige Reinigungsmittel eingesetzt. Wässrige Reinigungsmittel bestehen im wesentlichen aus Wasser sowie optional geringen Mengen von Alkoholen und können zur Unterstützung des Reinigungsvorganges Hilfsmittel, wie beispielsweise Tenside, Emulgatoren, Dispergierhilfsmittel oder Basen enthalten. Vorteilhaft können auch Emulsionen aus Wasser, organischen Lösemitteln sowie geeigneten Hilfsmitteln zum Nachreinigen verwendet werden. Als besonders vorteilhaft haben sich die von WO 99/62723 offenbarten Mikroemulsions-Waschmittel aus Wasser, Alkylestern gesättigter oder ungesättigter Fettsäuren sowie Tensiden erwiesen. Es können auch Mischungen verwendet werden, die üblicherweise zum Entwickeln

Mischungen verwendet werden, die üblicherweise zum Entwickeln konventioneller, wasserentwickelbarer Flexo-druckplatten eingesetzt werden.

5 Die Nachreinigung kann beispielsweise durch einfaches Eintauchen oder Abspritzen der Reliefdruckform erfolgen oder aber auch zusätzlich durch mechanische Mittel, wie beispielsweise durch Bürsten oder Plüsches unterstützt werden. Es können auch übliche Flexowascher verwendet werden. Durch die Verwendung nicht quellender Reinigungsmittel ist zeitaufwendiges Trocknen der Druckform im Anschluss an die Nachreinigung nicht erforderlich.

10

Naturgemäß wird das als Ausgangsmaterial für das Verfahren eingesetzte fotopolymersierbare Flexodruckelement üblicherweise in industriellem Maßstab von einem Druckplattenhersteller produziert wird, während die Lasergravur (c) sowie gegebenenfalls ein Nachreinigungsschritt üblicherweise von einer Klischeeanstalt oder von einer Druckerei vorgenommen wird.

15

20 Bezüglich der Schritte (a), (b) sowie gegebenenfalls (b') gibt es mehrere Möglichkeiten. Diese können von der Klischeeanstalt oder Druckerei selbst vorgenommen werden. Die fotochemische Vernetzung kann beispielsweise in handelsüblichen Flexobelichtern vorgenommen werden. Auch UVC-Belichter sind in Klischeeanstalten oder Druckereien üblicherweise vorhanden.

25 Die Schritte (a), (b) sowie gegebenenfalls (b') können aber natürlich auch vom Druckplattenhersteller selbst vorgenommen werden, so dass ein Kunde ein für die Lasergravur vorbereitetes Material erhält.

30 Hierfür hat sich als bevorzugte Ausführungsform das in Abbildung 2 dargestellte, kontinuierliche Verfahren bewährt: Es wird ein thermoplastisch elastomeres Bindemittel eingesetzt. Die Komponenten der reliefbildenden Schicht werden in bekannter Art und Weise in einem Extruder (1) aufgeschmolzen und intensiv miteinander gemischt. Die heiße fotopolymersierbare Masse wird durch eine Breitschlitzdüse (2) in den Spalt eines Kalanders (3) ausgetragen. Über eine Kalandervalze (4) wird die Trägerfolie (5) und über die zweite Kalandervalze (6) wird das Schutzelement (7) geführt und die heiße fotopolymere Masse wird zwischen die beiden Folien kalandriert. Das fotopolymersierbare Flexodruckelement wird nach dem Durchlaufen des Kalanders abkühlen gelassen und danach von der Vorderseite mittels einer Belichtungsstation (8) sowie optional auch von der Rückseite mittels einer weiteren Belichtungsstation (9) mit aktivem Licht (UV-A) bestrahlt und somit fotochemisch vernetzt. Nach der Vernetzungsstation kann das Schutzelement abgezogen werden. Dies kann beispielsweise, wie in Abbildung 1 dargestellt, durch Aufwickeln auf eine Rolle (10) erfolgen. Optional

40

kann danach die Bestrahlung mittels UV-C (11) erfolgen. Falls keine UV-C-Belichtung vorgesehen ist, kann das Schutzelement selbstverständlich auf dem Flexodruckelement verbleiben.

- 5 Die Folienposition kann auch vertauscht werden, d.h. die Trägerfolie kann auch über die obere Kalandervalze (6) und das Schutzelement über die untere Kalandervalze (4) zugeführt werden. Die Positionen der Belichtungsstationen sowie ggf. der Abziehvorrichtung (10) verändern sich dann entsprechend.
- 10 Durch das erfindungsgemäße Verfahren werden Flexodruckformen mit deutlich höherer Qualität erhalten, als mittels des von US 5,259,311 beschriebenen Verfahrens. Bei dem von US 5,259,311 beschriebenen Verfahren treten Probleme vor allem im feinen Rasterbereich auf. Es entsteht im Zuge der Lasergravur viel geschmolzenes Material, welches sich wieder mit der Oberfläche verbindet und sich –selbst mit organischen
- 15 Lösemitteln- nicht abwaschen lässt. Durch das Vermeiden eines zweimaligen Trockenvorganges wird viel Zeit gespart. Das Belichten durch die Deckfolie hindurch führt zu einer besonders glatten Schichtoberfläche und guter Farbübertragung beim Drucken. Durch die UV-C-Belichtung werden besonders scharfe Kanten erhalten.
- 20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern:

#### Experimentelles:

- 25 Für die Gravurversuche wurde ein Dreistrahl-CO<sub>2</sub>-Lasersystem vom Typ BDE 4131 (Fa. STK) eingesetzt. Die drei Laserstrahlen wiesen eine Leistung von 77, 166 und 151 W auf der Plattenoberfläche auf. Das Gerät weist eine rotierende Trommel auf. Zur Gravur wird das Flexodruckelement auf die Trommel montiert und diese in Rotation versetzt. Die Geschwindigkeit an der Oberfläche der Trommel betrug bei allen Versuchen 7 m/s, der Vorschub der Laserstrahlen quer zur Rotationsrichtung 20 µm pro
- 30 Umdrehung.

Es wurde ein Testmuster aus verschiedenen Elementen umfassend Linien, Positivpunkte, Negativpunkte, Buchstaben (großes „A“), Zahlen („3%“) sowie verschiedenen Rastern eingraviert.

35

Die Qualität des Druckreliefs wurde anhand der folgenden Parameter bewertet:

- das optische Erscheinungsbild des 3 % Rasterfeldes (ideal = runde Rasterpunkte)
- 40 - das allgemeine Erscheinungsbild



- das Auftreten von Schmelzrändern
- die Gravurtiefe (gemessen im Sockel des großen „A“) als Höhendifferenz zwischen einem vollflächig abgetragenen Bereich und der Plattenoberfläche
- Durchmesser eines 200 µm Positivpunktes
- 5 - Durchmesser eines 200 µm Negativpunktes
- Zwischentiefe im 200 µm Negativpunkt
- Breite einer 20 µm Negativlinie, die parallel zur Laserrichtung verläuft
- Breite einer 20 µm Negativlinie, die quer zur Laserrichtung verläuft

10 Eingesetzte Materialien:

Für Vergleichsversuche 3, 4 und 5 wurde ein handelsübliches, fotopolymerisierbares Flexodruckelement mit einer konventionellen release-Schicht und einer Deckfolie aus PET eingesetzt (nyloflex® ART, BASF Drucksysteme GmbH). Bei diesem Element ist  
15 die Haftung zwischen der release-Schicht und der fotopolymerisierbaren Schicht größer ist als zwischen der Deckfolie und der release-Schicht. Das Bindemittel in der fotopolymerisierbaren Schicht ist vom Styrol-Butadin-Typ. Die Herstellung erfolgt auf konventionelle Art und Weise durch Extrusion und Kalandrieren der heißen, fotopolymerisierbaren Masse zwischen die Trägerfolie das Deckelement.

20

Für die Versuche 1 und 2 sowie die Vergleichsversuche 1 und 2 wurde ein Flexodruckelement eingesetzt, dessen fotopolymerisierbare Schicht der nyloflex® ART entsprach. Das Flexodruckelement wies lediglich anstelle der konventionellen release-Schicht und der konventionellen Deckfolie ein erfindungsgemäßes Schutzelement auf. Das  
25 Schutzelement bestand aus einer mit dem Polyamid Macromelt® 6900 (Fa. Henkel) beschichteten PET-Folie (Lumirror X 43). Die Haftung zwischen der Folie und der entklebenden Beschichtung war größer als die Haftung zwischen der zusätzlichen Beschichtung und der PET-Folie, so dass das Schutzelement als Ganzes, d.h. inklusive der Beschichtung nach dem Belichten von der reliefbildenden Schicht abziehbar war.

30

Beispiel 1:

Es wurde das oben beschriebene erfindungsgemäße Flexodruckelement eingesetzt.

35 Das Flexodruckelement wurde durch das Schutzelement hindurch für 15 min mit UV-A-Strahlung vernetzt (FIII-Belichter). Die Vernetzung war nicht vollständig und es verblieben noch nicht umgesetzte ethylenisch ungesättigte Monomere in der Schicht.

## 16

Nach der Belichtung mit UV-A wurde das Schutzelement abgezogen. Es verblieben keinerlei Reste des Schutzelementes auf der fotopolymerisierbaren Schicht. Die Entklebeschicht des Schutzelementes blieb vollständig auf der Folie haften.

- 5     Danach wurde die reliefbildende Schicht von der Oberseite her für 15 min mittels UV-C-Licht bestrahlt. Dadurch erhöhte sich die Vernetzung im obersten Teil der Schicht und die reliefbildende Schicht wurde somit oberflächlich gehärtet.

- 10    Anschließend wurde mit dem oben geschilderten Lasersystem das oben beschriebene Testmuster in die vernetzte Schicht eingraviert.  
Das eingravierte Relief wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

Beispiel 2:

- 15     Es wurde wie in Beispiel 1 vorgegangen, lediglich der zusätzliche Belichtungsschritt mit UV-C entfiel.

- 20     Das eingravierte Relief wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

Vergleichsversuch 1:

- 25     Es wurde das erfindungsgemäße Flexodruckelement eingesetzt und wie in Versuch 1 vorgegangen, aber das Schutzelement wurde bereits vor dem Belichten mit UV-A-Strahlung entfernt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

Vergleichsversuch 2:

- 30     Es wurde das erfindungsgemäße Flexodruckelement eingesetzt und wie in Versuch 1 vorgegangen, aber das Schutzelement wurde vor dem Belichten mit UV-A-Strahlung entfernt und es wurde keine Nachbelichtung mit UV-C vorgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

35

Vergleichsversuch 3:

Es wurde das handelsübliche Flexodruckelement nyloflex® ART eingesetzt.

Die Deckfolie wurde vom Flexodruckelement abgezogen, wobei die release-Schicht auf der fotopolymerisierbaren Schicht verblieb. Das Flexodruckelement wurde durch die release-Schicht hindurch für 15 min mit UV-A-Strahlung vernetzt.

- 5    Anschließend wurde mit dem oben geschilderten Lasersystem das oben beschriebene Testmuster in die vernetzte Schicht eingraviert.

Das gravierte Relief wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

10

Vergleichsversuch 4:

Vorgehensweise gemäß US 5,259,311.

- 15    Es wurde wie in Vergleichsversuch 3 vorgegangen, nur wurde nach dem Vernetzen mit UV-A-Strahlung, die release-Schicht mittels des Flexoplatenwaschmittels nylosolv®II (BASF Drucksysteme GmbH) entfernt. Das vernetzte Flexodruckelement wurde für 15 min bei 65°C getrocknet und anschließend mit dem Lasersystem graviert.

- 20    Das gravierte Relief wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

Vergleichsversuch 5:

- 25    Vorgehensweise wie US 5,259,311.

Es wurde wie in Vergleichsversuch 4 vorgegangen, nur wurde 120 min bei 65°C getrocknet.

- 30    Das gravierte Relief wurde ausgewertet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Eine Aufnahme des Reliefs ist in Abbildung 1 gezeigt.

Beispiele	Erfindungsgemäß Belichtung durch Schutzelement	2 gemäß Erfindung Belichtung durch Schutzelement	V1 Schutzelement vor Belichtung abgezogen	V2 Schutzelement vor Belichtung abgezogen	V3 Konventionelles Flexodruckelement, Deckfolie abgezogen, release-Schicht noch vorhanden	V4 Konventionelles Flexodruckelement, Deckfolie abgezogen, release-Schicht vor Lasergravur mit Lösemittel abgewaschen, 15 min Trocknen	V5 Konventionelles Flexodruckelement, Deckfolie abgezogen, release-Schicht vor Lasergravur mit Lösemittel abgewaschen, 120 min Trocknen
Kommentare							
UV-C-Vernetzung der Oberfläche	ja	Nein	ja	Nein	nein	Nein	Nein
Lasergravurergebnis							
Aussehen des 3 % Rasters	rund	rund	rund	oval	rund	rund	rund
Schmelzränder	nein	nein	ja	ja	ja	nein	nein
Gravurtiefe großes "A" [µm]	510	455	509	500	472	528	528
200 µm-Punkt Durchmesser oben	179	189	179	200	155	178	178
200 µm – Negativpunkt, Durchmesser	245	234	245	250	252	246	245
200 µm – Negativpunkt, Tiefe	76	56	86	62	74	96	94
Breite 20 µm Linien (längs)	47	40	50	48	65	52	51
Breite 20 µm Linien (quer)	41	32	56	-	43	46	44

Tabelle 1: Ergebnisse von Beispielen und Vergleichsbeispielen

Die Versuche zeigen, dass mit dem erfindungsgemäßen Verfahren Flexodruckplatten mit hoher Qualität erhalten werden.

5 Bei den Versuchen 1 und 2 liefert wird eine Flexodruckplatte erhalten, die ein sauberes Druckrelief mit scharfen Kanten liefert und keinerlei Schmelzränder aufweist (siehe Abbildung 1).

10 Wird bei dem erfindungsgemäßen Flexodruckelement hingegen das Schutzelement abgezogen und ansonsten gleich verarbeitet, so weisen erhaltenen Flexodruckplatten deutliche Schmelzränder auf (Vergleichsversuche 1 und 2 in Abbildung 1). Bei Vergleichsversuch 2 ist außerdem zu erkennen, dass das 3 % Raster nicht mehr so gut ausgebildet ist, wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen. Die Form der Rasterpunkte ist nicht mehr exakt rund, sondern oval.

15 Bei Gravur eines konventionellen Flexodruckelementes, d.h. durch eine auf der reliefbildenden Schicht verbleibenden release-Schicht hindurch (Vergleichsversuch 3, Abbildung 1), wird eine Flexodruckplatte mit Schmelzrändern erhalten. Wird die release-Schicht, wie von US 5,259,311 beschrieben, vor der Lasergravur mit einem Flexoauswaschmittel entfernt, so lässt sich das Auftreten von Schmelzrändern vermeiden (Vergleichsversuche 4 und 5, Abbildung 1). Die Empfindlichkeit nimmt durch das Auswaschen sogar etwas zu. Nachteiligerweise werden aber die Kanten der Bildmotive durch die Behandlung mit Lösemittel deutlich unschärfer. Dies ist ganz deutlich am Schriftzug „3%“ zu erkennen, der nach Behandlung mit Lösemittel „verwaschen“ wirkt. Dieser Effekt lässt sich auch durch längeres Trocknen nicht vermeiden. Das Flexodruckelement wird also durch Behandeln mit Lösemittel vor der Lasergravur irreversibel negativ verändert.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren und das erfindungsgemäße Flexodruckelement führen somit zu einer signifikanten Verbesserung im Vergleich zu dem von US 5,259,311 offenbarten Verfahren.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur, bei dem man als Ausgangsmaterial ein fotopolymerisierbares Flexodruckelement mindestens umfassend übereinander angeordnet
- 5
- einen dimensionsstabilen Träger,
  - eine fotopolymerisierbare, reliefbildende Schicht mit einer Dicke von mindestens 0,3 mm, mindestens umfassend ein elastomeres Bindemittel, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und einen Fotoinitiator, sowie
  - 10 • ein für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässiges Schutzelement
- einsetzt, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren -in dieser Reihenfolge- die folgenden Schritte umfasst:
- (a) Vernetzen der reliefbildenden Schicht im gesamten Volumen der Schicht durch Bestrahlen mit aktinischem Licht durch das Schutzelement hindurch,
  - 15 (b) Entfernen des Schutzelementes, sowie
  - (c) Eingravieren eines Druckreliefs in die vernetzte reliefbildende Schicht mit Hilfe eines zwischen 3000 und 12000 nm emittierenden Lasers, wobei die Tiefe der mit dem Laser einzugravierenden Reliefelemente mindestens 0,03 mm beträgt,
  - 20 und es sich bei dem Schutzelement um eine auf der der reliefbildenden Schicht zugewandten Seite entklebend behandelte oder beschichtete Folie handelt, welche unmittelbar auf der reliefbildenden Schicht aufgebracht ist, wobei die Haftung zwischen dem Schutzelement und der reliefbildenden Schicht so eingestellt ist, dass das Schutzelement nach Verfahrensschritt (a) von der vernetzten, reliefbildenden Schicht abziehbar ist.
  - 25
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzelement eine entklebende Beschichtung umfasst.
- 30 3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Entklebeschicht im wesentlichen aus einem Polyamid besteht und es sich bei dem elastomeren Bindemittel in der reliefbildenden Schicht um ein thermoplastisch elastomeres Blockcopolymeres vom Styrol-Butadien-Typ handelt.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren zusätzlich einen Nachreinigungsschritt (d) umfasst.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Schritt (c) gebildete Zersetzungsprodukte absaugt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Entfernen der Schutzfolie (b) in einem nachfolgenden Verfahrensschritt (b') die vernetzte reliefbildende Schicht von der Oberfläche her gesehen bis zu einer begrenzten Eindringtiefe über das Ausmaß der durch Schritt (a) bewirkten Vernetzungsdichte hinaus vernetzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Eindringtiefe, bis zu der im Schritt (b') zusätzlich vernetzt wird, 5 bis 200 µm beträgt.
8. Verfahren gemäß Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass der oberflächliche Vernetzungsschritt (b') mit UV-Licht von 200 bis 300 nm Wellenlänge vorgenommen wird.
9. Fotopolymerisierbares Flexodruckelement mindestens umfassend übereinander angeordnet
- einen dimensionsstabilen Träger,
  - eine fotopolymerisierbare, reliefbildende Schicht mit einer Dicke von mindestens 0,3 mm, mindestens umfassend ein elastomeres Bindemittel, ein ethylenisch ungesättigtes Monomer und einen Fotoinitiator, sowie
  - ein für aktinisches Licht im wesentlichen durchlässiges Schutzelement,
- dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Schutzelement um eine auf der der reliefbildenden Schicht zugewandten Seite entklebend behandelte oder beschichtete Folie handelt, die unmittelbar auf der reliefbildenden Schicht aufgebracht ist, wobei die Haftung zwischen dem Schutzelement und der reliefbildenden Schicht so eingestellt ist, dass das Schutzelement nach Belichten mit aktinischem Licht durch das Schutzelement hindurch von der vernetzten reliefbildenden Schicht abziehbar ist.

10. Flexodruckelement gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Schutzelement eine entklebende Beschichtung umfasst.
- 5 11. Flexodruckelement gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Entklebeschicht im wesentlichen aus Polyamid besteht.



**Verfahren zur Herstellung von Flexodruckformen mittels Lasergravur unter Verwendung von fotopolymeren Flexodruckelementen und fotopolymerisierbares Flexodruckelement**

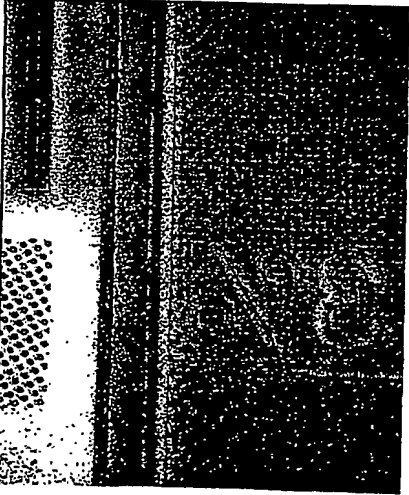
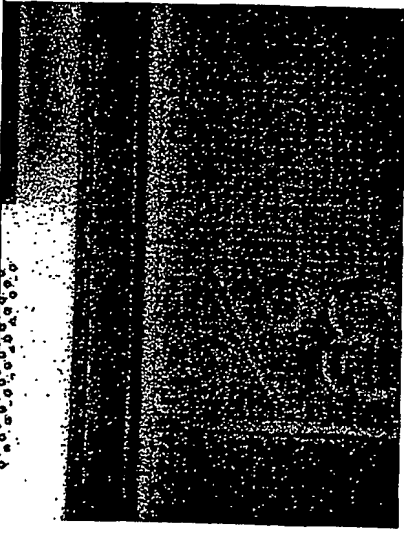
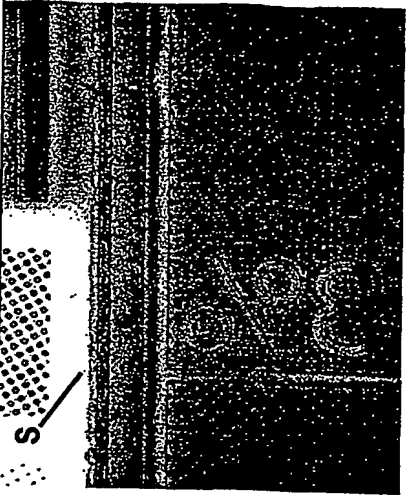
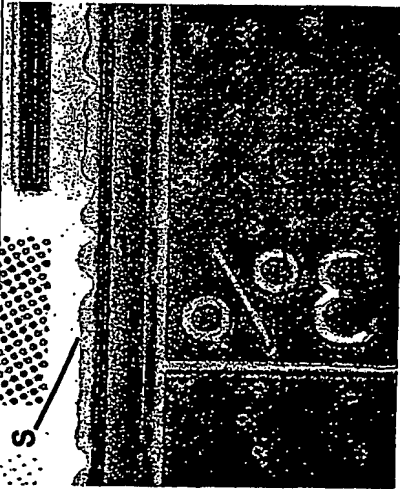
		
Beispiel 1	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel 1
		
Vergleichsbeispiel 2		

Abbildung 1: Vergrößerte Aufnahmen eines Ausschnittes des Druckreliefs bei den Beispielen und Vergleichsbeispielen. Die Länge des Schriftzuges 3% beträgt 4 mm. „S“ : Schmelzränder

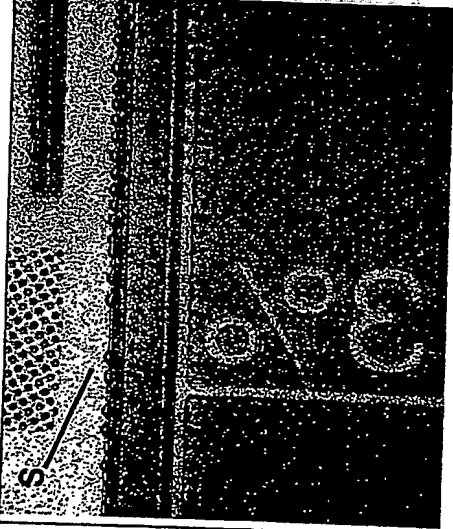
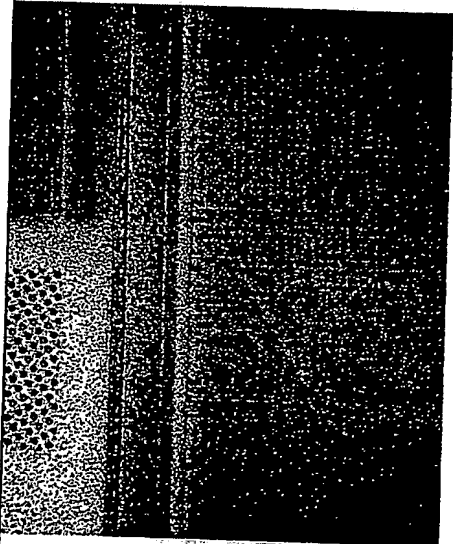
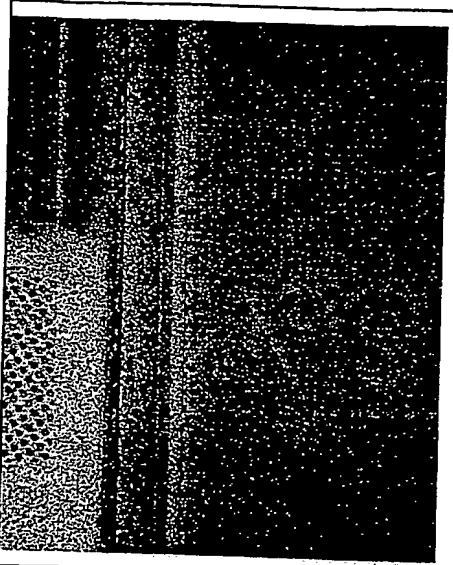
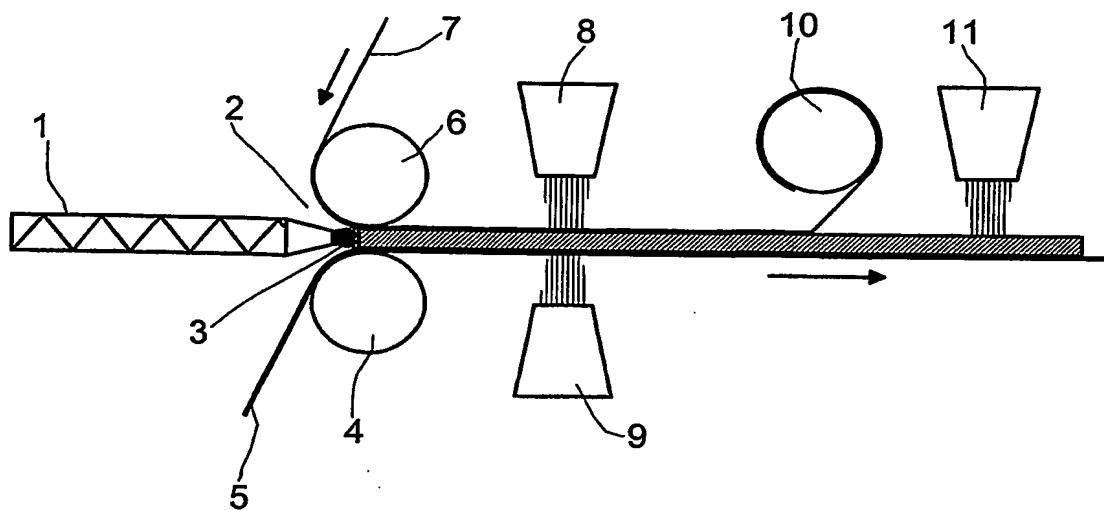
		
Vergleichsbeispiel 3	Vergleichsbeispiel 4.	Vergleichsbeispiel 5

Abbildung 1 (Fortsetzung)

Abbildung 2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/13743

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B41C1/05 B41N1/00 B41M5/24 G03F7/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B41C B41N B41M G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 101 18 987 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 24 October 2002 (2002-10-24) paragraph '0008! - paragraph '0044! ----	1-11
X	DE 101 13 926 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 26 September 2002 (2002-09-26) paragraph '0017! - paragraph '0025! paragraph '0034! - paragraph '0050! ----	1-11
X	EP 1 158 364 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 28 November 2001 (2001-11-28) paragraph '0007! - paragraph '0030! ----	1-11
A	US 5 259 311 A (MCCAUGHEY JR DONALD G) 9 November 1993 (1993-11-09) cited in the application abstract column 3, line 8 -column 6, line 15 -----	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 April 2004

Date of mailing of the international search report

28/04/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vogel, T

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13743

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10118987	A	24-10-2002	DE 10118987 A1	24-10-2002
			WO 02083418 A1	24-10-2002
			EP 1381511 A1	21-01-2004
DE 10113926	A	26-09-2002	DE 10113926 A1	26-09-2002
			DE 50200155 D1	29-01-2004
			WO 02076739 A1	03-10-2002
			EP 1315617 A1	04-06-2003
EP 1158364	A	28-11-2001	EP 1158364 A2	28-11-2001
			JP 2002072457 A	12-03-2002
			US 2002001775 A1	03-01-2002
US 5259311	A	09-11-1993	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13743

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 B41C1/05 B41N1/00 B41M5/24 G03F7/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 B41C B41N B41M G03F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 101 18 987 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 24. Oktober 2002 (2002-10-24) Absatz '0008! - Absatz '0044! ---	1-11
X	DE 101 13 926 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 26. September 2002 (2002-09-26) Absatz '0017! - Absatz '0025! Absatz '0034! - Absatz '0050! ---	1-11
X	EP 1 158 364 A (BASF DRUCKSYSTEME GMBH) 28. November 2001 (2001-11-28) Absatz '0007! - Absatz '0030! ---	1-11
A	US 5 259 311 A (MCCAUGHEY JR DONALD G) 9. November 1993 (1993-11-09) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung Spalte 3, Zeile 8 - Spalte 6, Zeile 15 -----	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. April 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/04/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vogel, T

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13743

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 10118987 A	24-10-2002	DE 10118987 A1	24-10-2002
		WO 02083418 A1	24-10-2002
		EP 1381511 A1	21-01-2004
DE 10113926 A	26-09-2002	DE 10113926 A1	26-09-2002
		DE 50200155 D1	29-01-2004
		WO 02076739 A1	03-10-2002
		EP 1315617 A1	04-06-2003
EP 1158364 A	28-11-2001	EP 1158364 A2	28-11-2001
		JP 2002072457 A	12-03-2002
		US 2002001775 A1	03-01-2002
US 5259311 A	09-11-1993	KEINE	